

8801

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-240984

(P 2 0 0 1 - 2 4 0 9 8 4 A)

(43) 公開日 平成13年 9 月 4 日 (2001.9.4)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C23C 30/00		C23C 30/00	B 4K022
18/02		18/02	4K044
18/08		18/08	5G301
H01B 1/22		H01B 1/22	A 5G307
5/14		5/14	Z 5G323

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全8頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-56315 (P 2000-56315)

(22) 出願日 平成12年 3 月 1 日 (2000. 3. 1)

(71) 出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目 6 番地

(72) 発明者 奥中 正昭

神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地 株式会社日立製作所生産技術研究所内

(72) 発明者 本郷 幹雄

神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地 株式会社日立製作所生産技術研究所内

(74) 代理人 100078134

弁理士 武 顕次郎

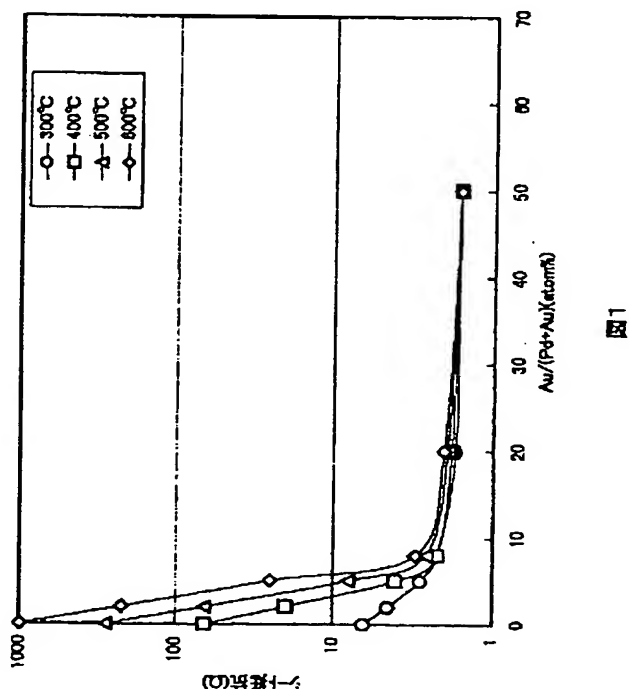
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 導電性皮膜および導電性皮膜形成用組成物および導電性皮膜形成方法および回路基板

(57) 【要約】

【課題】 加熱処理を施しても抵抗増加が少ないパラジウムを主成分とする導電性皮膜を提供すること

【解決手段】 導電性皮膜を、パラジウムと、金または白金または銀との総量に対して、8～50 atom%の金または白金または銀を含有する、パラジウム/金混合膜またはパラジウム/白金混合膜またはパラジウム/銀混合膜とする。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 パラジウムと、金または白金または銀との総量に対して、8～50atôm%の金または白金または銀を含有する、パラジウム／金混合膜またはパラジウム／白金混合膜またはパラジウム／銀混合膜よりなることを特徴とする導電性皮膜。

【請求項 2】 請求項 1 記載において、前記パラジウム／金混合膜または前記パラジウム／白金混合膜または前記パラジウム／銀混合膜は、スパッタリングにより成膜されその膜厚が0.05～0.5μmであることを特徴とする導電性皮膜。

【請求項 3】 パラジウムと、金または白金または銀との総量に対して、8～50atôm%の金または白金または銀を含有する、パラジウム／金合金またはパラジウム／白金合金またはパラジウム／銀合金を用いて、スパッタリングによって膜厚が0.05～0.5μmの導電性皮膜を形成することを特徴とする導電性皮膜形成方法。

【請求項 4】 パラジウム化合物と、金化合物または白金化合物または銀化合物との総量に対して、金化合物または白金化合物または銀化合物を8～50モル%含むことを特徴とする導電性皮膜形成用組成物。

【請求項 5】 請求項 4 記載において、パラジウム化合物がトリフルオロ酢酸パラジウムであることを特徴とする導電性皮膜形成用組成物。

【請求項 6】 請求項 4 または 5 記載において、パラジウム化合物と、金化合物または白金化合物または銀化合物との総量に対して、チタン化合物を0.5～10モル%含有することを特徴とする導電性皮膜形成用組成物。

【請求項 7】 パラジウム化合物と、金化合物または白金化合物または銀化合物との総量に対して、金化合物または白金化合物または銀化合物を8～50モル%含む導電性皮膜形成用組成物を用いて、塗布法により形成されたことを特徴とする導電性皮膜。

【請求項 8】 請求項 7 記載において、前記導電性皮膜の膜厚は0.05～0.5μmであることを特徴とする導電性皮膜。

【請求項 9】 パラジウム化合物と、金化合物または白金化合物または銀化合物との総量に対して、金化合物または白金化合物または銀化合物を8～50モル%含む導電性皮膜形成用組成物を基板上に塗布し、加熱処理することによって導電性皮膜を形成することを特徴とする導電性皮膜形成方法。

【請求項 10】 請求項 9 記載において、前記導電性皮膜の膜厚は0.05～0.5μmに形成されることを特徴とする導電性皮膜形成方法。

【請求項 11】 パラジウム化合物と、金化合物または白金化合物または銀化合物との総量に対して、金化合物または白金化合物または銀化合物を8～50モル%、チ

タン化合物を0.5～10モル%それぞれ含む導電性皮膜形成用組成物を用いて、塗布法により形成されたことを特徴とする導電性皮膜。

【請求項 12】 請求項 11 記載において、前記導電性皮膜の膜厚は0.05～0.5μmであることを特徴とする導電性皮膜。

【請求項 13】 パラジウム化合物と、金化合物または白金化合物または銀化合物との総量に対して、金化合物または白金化合物または銀化合物を8～50モル%、チタン化合物を0.5～10モル%それぞれ含む導電性皮膜形成用組成物を基板上に塗布し、加熱処理することによって導電性皮膜を形成することを特徴とする導電性皮膜形成方法。

【請求項 14】 請求項 13 記載において、前記導電性皮膜の膜厚は0.05～0.5μmに形成されることを特徴とする導電性皮膜形成方法。

【請求項 15】 請求項 1 乃至 14 に記載の導電性皮膜または導電性皮膜形成方法または導電性皮膜形成用組成物を用いて作製されたことを特徴とする回路基板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、パラジウムを用いた導電性皮膜および導電性皮膜形成用組成物および導電性皮膜形成方法および回路基板に関するものである。

【0002】

【従来の技術】導電性皮膜形成技術は、半導体素子や液晶表示素子などの電子デバイス製造のキー技術の一つである。現在、半導体素子や液晶表示素子などにおいては、導電性皮膜は主にスパッタ法、蒸着法により形成されている。また、導電性皮膜のより簡便で安価な形成方法として、金属化合物の溶液またはペーストを、基板上に塗布もしくはスクリーン印刷法などで印刷し、これを高温で焼成して導電性皮膜を形成する方法も、よく知られている（以下では、塗布法と記す）。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】導電性皮膜材料としては、銅、金、アルミ、白金、パラジウム、タングステン、クロムなど、種々の金属が用いられる。これらの金属は目的に応じて、抵抗値、下地との密着性、パタン形成のためのエッチングに対する部品全体の耐性などの観点から使い分けられており、使用目的、部品形態からパラジウムを材料とする導電性皮膜の形成が必要な場合がある。

【0004】しかし、パラジウム膜は数百度の温度で加熱処理すると、パラジウムが酸素により酸化されて酸化パラジウムとなり、抵抗が大幅に増加するという問題がある。また特に、塗布法でパラジウム膜を形成する場合には、有機成分を熱分解する必要があるため膜形成自体に数百度の加熱処理が必要であり、形成される膜は抵抗が高いという問題がある。

【0005】本発明が解決すべき技術的課題は、上記した従来のパラジウム膜のもつ問題点を解消することであり、その目的とするところは、加熱処理を施しても抵抗増加が少ないパラジウムを主成分とする導電性皮膜を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記した目的を達成するため、本願による1つの発明では、導電性皮膜は、パラジウムと、金または白金または銀との総量に対して、8～50atôm%の金または白金または銀を含有する、パラジウム／金合金またはパラジウム／白金合金またはパラジウム／銀合金を用いて、スパッタリングによって膜厚が0.05～0.5μmのパラジウム／金混合膜またはパラジウム／白金混合膜またはパラジウム／銀混合膜よりなるものとして、構成される。

【0007】また、本願による他の1つの発明では、導電性皮膜は、パラジウム化合物と、金化合物または白金化合物または銀化合物との総量に対して、金化合物または白金化合物または銀化合物を8～50モル%含む導電性皮膜形成用組成物を用いて、塗布法により膜厚が0.05～0.5μmに形成されたものとして、構成される。

【0008】上記の解決手段は本願の代表的な発明例であって、前記した目的を達成するための他の解決手段の具体例は、以下の発明の実施の形態において明らかとなる。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明は、本願発明者によって、パラジウムに、金または白金または銀を適正量添加して、導電性皮膜をパラジウム合金とすることにより、パラジウムの酸化を抑制でき、以って、加熱処理による抵抗増加を抑制できるという知見に基づきなされたものである。

【0010】膜形成方法としてスパッタ法を用いる場合には、パラジウムと、金または白金または銀とを合金化した、パラジウム／金合金またはパラジウム／白金合金またはパラジウム／銀合金をスパッタ用ターゲットとして使用する。

【0011】塗布法を用いる場合には、導電性皮膜形成用の溶液またはペースト組成を、パラジウム化合物と、金化合物または白金化合物または銀化合物と、溶媒等との混合組成とする。この溶液またはペーストから形成した塗膜に熱処理を施すことにより、パラジウムと金または白金または銀との合金からなる導電性皮膜を得ることができる。塗布法を用いて基板全面に導電性皮膜を形成したい場合には、導電性皮膜形成用溶液を基板にスピコートする方法、または、導電性皮膜形成用ペーストをスクリーン印刷法等で全面印刷する方法を採る。一方、直接基板上に導電性皮膜パターンを形成したい場合には、導電性皮膜形成用ペーストをスクリーン印刷法等でパ

ン印刷する方法、または、導電性皮膜形成用溶液をマイクロガラスキャピラリーを用いて部分的に塗布する方法を採る。

【0012】本発明のパラジウム合金化の効果について述べる。パラジウム／金合金ターゲットを用いて、スパッタ法で形成したパラジウム金合金からなる導電性皮膜を、耐熱性を調べるため、高温で加熱処理したときの抵抗値を図1に示す。また、パラジウム／白金合金ターゲット、パラジウム／銀合金ターゲットを用いて、同じ方法で形成したパラジウム／白金合金膜、パラジウム／銀合金膜の抵抗値変化を、それぞれ図2、図3に示す。

【0013】金、白金、銀いずれの合金の場合にも、パラジウムと、金または白金または銀との総量に対して、金または白金または銀の含有量を8atôm%以上とすることで、抵抗増加を抑制できる。パラジウムと、金または白金または銀との総量に対して、金または白金または銀の含有量が50atôm%を超えると、導電性皮膜の性質が、パラジウムよりも金または白金または銀の性質に近くなるため、パラジウム成膜としては好ましくない。なお、導電性皮膜の膜厚は、0.05～0.5μmの範囲が望ましい。

【0014】塗布法を用いて形成したパラジウム／金合金からなる導電性皮膜の、熱処理温度と抵抗値との関係を図4に示す。同様に、塗布法で形成したパラジウム／白金合金膜、パラジウム／銀合金膜の、熱処理温度と抵抗値との関係をそれぞれ図5、図6に示す。

【0015】塗布法によって形成された導電性皮膜は、パラジウムと、金または白金または銀との、いずれの合金の場合にも、導電性皮膜におけるパラジウムと金または白金または銀との総量に対して、金または白金または銀の含有量を8atôm%以上とすることで、抵抗増加を抑制できる。導電性皮膜におけるパラジウムと金または白金または銀との総量に対して、金または白金または銀の含有量が50atôm%を超えると、膜の性質がパラジウムよりも金または白金または銀の性質に近くなるため、パラジウム成膜としては好ましくない。そのため、パラジウム化合物と、金化合物または白金化合物または銀化合物との総量に対して、金化合物または白金化合物または銀化合物を8～50モル%含む導電性皮膜形成用組成物を用いて、塗布法によって導電性皮膜を形成する。なお、熱処理後の導電性皮膜の膜厚は、0.05～0.5μmの範囲が望ましい。

【0016】塗布法で用いるパラジウム化合物の例として、酢酸パラジウム、トリフルオロ酢酸パラジウムが挙げられるが、トリフルオロ酢酸パラジウムを用いた方が良質の膜が得られる。パラジウム／金合金の形成のために用いる金化合物の例として、田中貴金属工業製AUバルサムを挙げることができる。また、パラジウム／白金合金形成のために用いる白金化合物の例として、田中貴金属工業製PTバルサム、トリメチル（シクロペンタジ

エニル) 白金、ジメチル (1, 5-シクロオクタジェン) 白金などが挙げられる。また、パラジウム/銀合金形成のために用いる銀化合物の例として、硝酸銀が挙げられる。

【0017】導電性皮膜を塗布法で形成する場合、パラジウム合金膜の密着性を向上させる手法として、熱処理後の析出膜 (導電性皮膜) を、パラジウム合金と酸化チタンとを複合した膜とすることが有効である。そのためには、塗布法で用いる溶液にチタン化合物を添加する方法を採ることができる。チタン化合物の例として、Ti (OR)₄ (Rはメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチルなどのアルキル基) を挙げることができる。また、塗布用溶液にアセチルアセトンなどのβ-ジケトン を添加すると、水分に対して安定化できる。Ti化合物の添加量は、パラジウム化合物と、金化合物または白金化合物または銀化合物との総量に対して、0.5~10モル%が好適である。0.5モル%未満の場合には、密着性向上効果が少ない。また、10モル%を超えると、抵抗増加が顕著になる問題がある。

【0018】(実験例1) パラジウムと、金または白金または銀との総量に対して、白金または金または銀を0、2、5、8、20、50atôm%含有するスパッタ用合金ターゲットを作製した。この合金ターゲットを用いて、スパッタリングにより、石英基板に0.08μm厚の合金膜 (パラジウム/金混合膜またはパラジウム/白金混合膜またはパラジウム/銀混合膜) を成膜した。このときの基板の温度は、200℃とした。形成した合金膜の耐熱性を調べるため、成膜した基板を300~600℃で熱処理したときの抵抗値変化を測定すると、パラジウムと、金または白金または銀との総量に対して、白金または金または銀の含有量が8atôm%以上の場合に、加熱処理での抵抗値増加を抑制できることが確認された (図1、2、3)。

【0019】(実験例2) トリフロロ酢酸パラジウム、田中貴金属製AUバルサム (パラジウム化合物と金化合物との総量に対して、0、2、8、20、50モル%) を、N-メチル-2-ピロリジノンとアセトニトリルの混合溶媒に溶解して、溶液を作製した。この溶液を石英基板にスピン塗布した後、300~600℃で加熱処理して、0.1μm厚のパラジウム/金混合膜からなる導電性皮膜を作製した。形成した皮膜の抵抗値を図4に示す。導電性皮膜におけるパラジウムと金の総量に対して、金の含有量が8atôm%以上の場合に、低抵抗の導電性皮膜を形成することができることが確認された。

【0020】(実験例3) トリフロロ酢酸パラジウム、ジメチル (1, 5-シクロオクタジェン) 白金 (パラジウム化合物と白金化合物の総量に対して、0、2、5、10、20、50モル%) を、N-メチル-2-ピロリジノンとアセトニトリルの混合溶媒に溶解して、溶液を

作製した。この溶液を石英基板にスピン塗布した後、300~600℃で加熱処理して、0.1μm厚のパラジウム/白金混合膜からなる導電性皮膜を作製した。形成した皮膜の抵抗値を図5に示す。導電性皮膜におけるパラジウムと白金の総量に対して、白金の含有量が8atôm%以上の場合に、低抵抗の導電性皮膜を形成することができることが確認された。

【0021】(実験例4) トリフロロ酢酸パラジウム、硝酸銀 (パラジウム化合物と銀化合物の総量に対して、0、2、5、8、20、50モル%) を、N-メチル-2-ピロリジノンに溶解して溶液を作製した。この溶液を石英基板にスピン塗布した後、300~600℃で加熱処理して、0.1μm厚のパラジウム/銀混合膜からなる導電性皮膜を作製した。形成した皮膜の抵抗値を図6に示す。導電性皮膜におけるパラジウムと銀の総量に対して、銀の含有量が8atôm%以上の場合に、低抵抗の導電性皮膜を形成することができることが確認された。

【0022】(実験例5) トリフロロ酢酸パラジウム、硝酸銀 (パラジウム化合物と銀化合物の総量に対して、8モル%) を、N-メチル-2-ピロリジノンに溶解して溶液を作製した。この溶液を、石英基板にマイクロガラスキャピラリでインジェクション塗布した。塗膜は、幅×長さを、15×300mmとした。この描画膜にアルゴンレーザ (100MW) を照射して、0.1μm厚のパラジウム/銀混合膜からなるパタン皮膜 (導電性皮膜) を形成した。得られた導電性パタンの抵抗値は25Ωであった。比較例として、硝酸銀を含まないトリフロロ酢酸パラジウムのN-メチル-2-ピロリジノン溶液から得られる導電性皮膜の抵抗値は、15×300mmで850Ωであった。

【0023】(実験例6) トリフロロ酢酸パラジウム、硝酸銀 (パラジウム化合物と銀化合物の総量に対して、20モル%)、チタンテトライソプロポキシド (パラジウム化合物と銀化合物の総量に対して、3モル%) を、N-メチル-2-ピロリジノンに溶解して溶液を作製した。この溶液を石英基板にスピン塗布した後、500℃で加熱処理して、0.1μm厚のパラジウム/銀/酸化チタン混合膜からなる導電性皮膜を作製した。形成した皮膜のシート抵抗値は28Ωであった。また、酸化チタンを含む本実験例の導電性皮膜は、酸化チタンを含まない場合に較べて、下地との密着が強固であった。

【0024】(実験例7) トリフロロ酢酸パラジウム、ジ-μ-クロロジクロロ (エチレン) 二白金 (パラジウム化合物と白金化合物の総量に対して、20モル%)、チタンテトライソプロポキシド (パラジウム化合物と白金化合物の総量に対して、3モル%) を、N-メチル-2-ピロリジノンに溶解して溶液を作製した。この溶液を石英基板にスピン塗布した後、500℃で加熱処理して、0.1μm厚のパラジウム/白金/酸化チタ

ン混合膜からなる導電性皮膜を作製した。形成した皮膜のシート抵抗値は35Ωであった。また、酸化チタンを含む本実験例の導電性皮膜は、酸化チタンを含まない場合に較べて、下地との密着が強固であった。

【0025】(実験例8) トリフロロ酢酸パラジウム、田中貴金属製AUバルサム(パラジウム化合物と金化合物の総量に対して、20モル%)、チタンテトライソプロポキシド(パラジウム化合物と金化合物の総量に対して、3モル%)を、N-メチル-2-ピロリジノンとアセトニトリルの混合溶媒に溶解して溶液を作製した。この溶液を石英基板にスピン塗布した後、500℃で加熱処理して、0.1μm厚のパラジウム/金/酸化チタン混合膜からなる導電性皮膜を作製した。形成した皮膜のシート抵抗値は32Ωであった。また、酸化チタンを含む本実験例の導電性皮膜は、酸化チタンを含まない場合に較べて、下地との密着が強固であった。

【0026】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、加熱処理で抵抗増加が少ないパラジウムを主成分とする導電性皮膜を得ることができ、その産業的価値は大きい。

【図面の簡単な説明】

【図1】Au/(Pd+Au)と抵抗値との関係を示す、実験結果のグラフ図である。

【図2】Pt/(Pd+Pt)と抵抗値との関係を示す、実験結果のグラフ図である。

【図3】Ag/(Pd+Ag)と抵抗値との関係を示す、実験結果のグラフ図である。

【図4】Au/(Pd+Au)と抵抗値との関係を示す、実験結果のグラフ図である。

【図5】Pt/(Pd+Pt)と抵抗値との関係を示す、実験結果のグラフ図である。

【図6】Ag/(Pd+Ag)と抵抗値との関係を示す、実験結果のグラフ図である。

【図1】

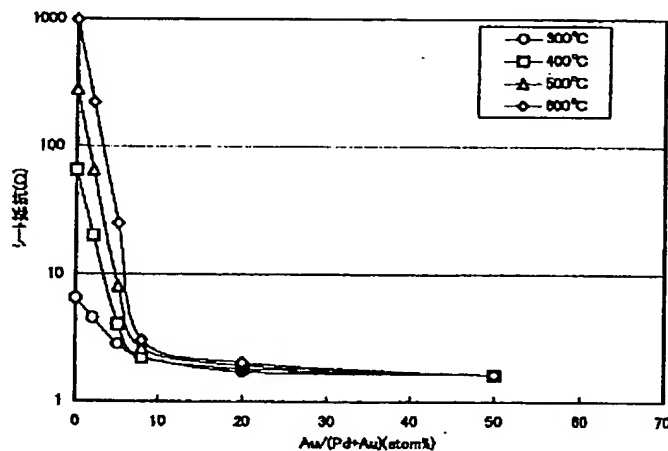


図1

【図 2】

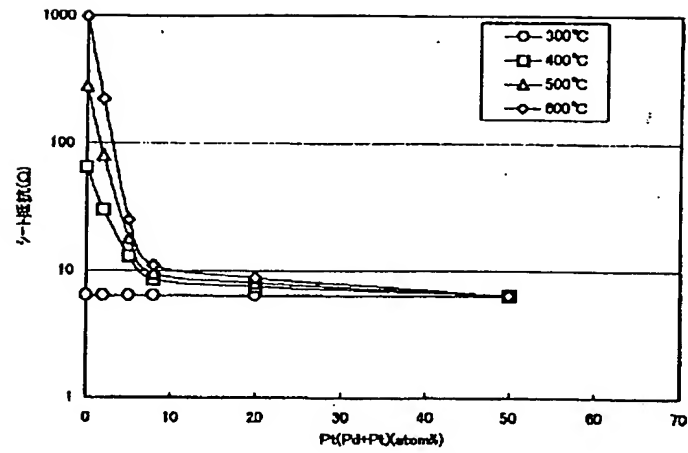


図 2

【図 3】

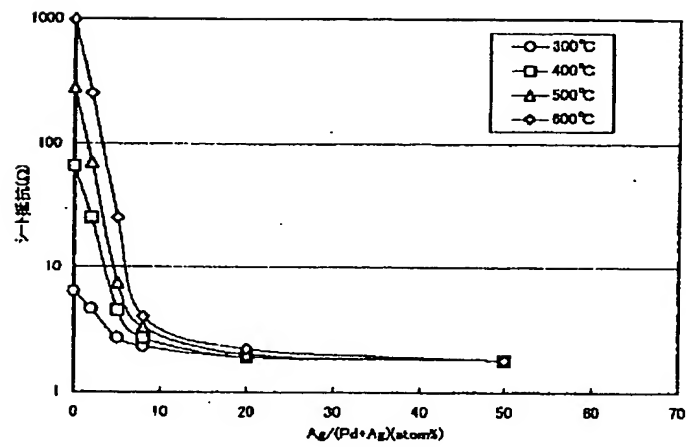


図 3

【図 4】

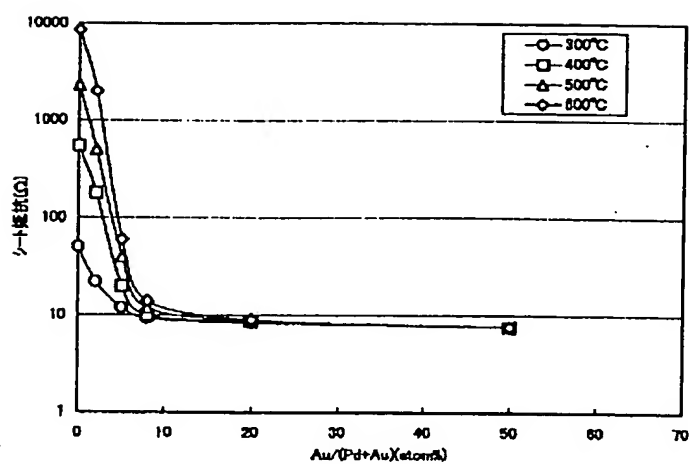


図 4

【図 5】

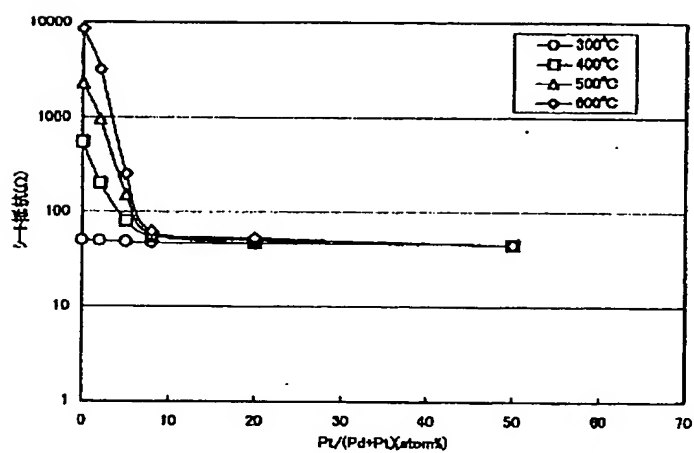


図 5

【図 6】

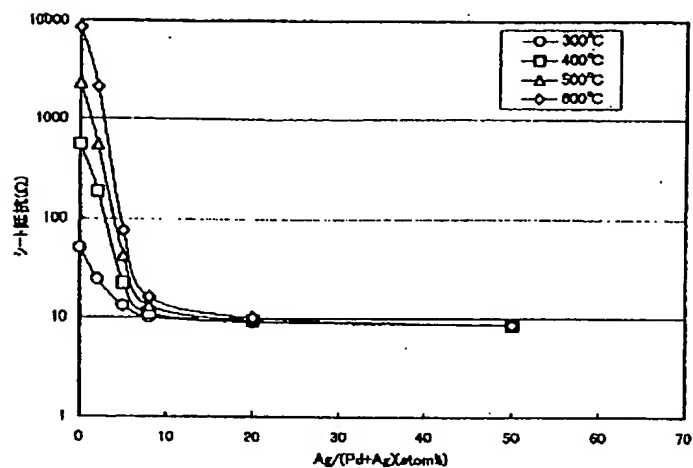


図 6

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷

13/00

識別記号

503

F I

13/00

503

Z

テーマコード (参考)

F ターム(参考) 4K022 AA42 BA01 BA03 BA15 BA18
 BA22 BA32 BA33 BA34 DA06
 4K044 BA02 BA08 BA12 BB01 BC14
 CA13 CA15 CA53
 5G301 DA22 DA42 DA60 DD02
 5G307 GA06 GC02
 5G323 BA01 BA04 BB01 BB05 BC01